

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年9月7日 (07.09.2001)

PCT

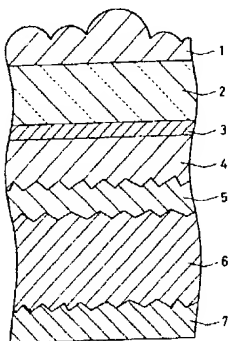
(10) 国際公開番号
WO 01/65612 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 31/052, G02B 1/11 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 Osaka (JP). 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01604
- (22) 国際出願日: 2001年3月2日 (02.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平田昌宏 (HIRATA, Masahiro) [JP/JP]. 大谷 強 (OTANI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 多和田裕子 (TAWADA, Yuko) [JP/JP]; 〒566-0073 大阪府摂津市烏飼和道1丁目8-28-304 Osaka (JP).
- (30) 優先権データ:
特願2000-057771 2000年3月2日 (02.03.2000) JP
特願2000-116688 2000年4月18日 (18.04.2000) JP

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC DEVICE

(54) 発明の名称: 光電変換装置



(57) Abstract: The invention provides a photoelectric transducer of high photoelectric efficiency, which includes a transparent substrate with transparent conductor film, a reflection control film, and a photoelectric unit. A reflection control film contains particles having a mean particle size of 0.01 to 1.0 micrometer and includes irregularities in the surface, which are derived from the presence of the particles. The glass plate with transparent conductor film has a transmittance greater than 75% in a wavelength range of 800 nm to 900 nm. The photoelectric unit includes a photoelectric layer with a band gap below 1.85 eV.

(57) 要約:

本発明は、透明導電膜付き透明基板と、反射抑制膜と、光電変換ユニットとの相互作用によって、光電変換効率を高めた光電変換装置を提供する。反射抑制膜は、0.01～1.0 μmの平均粒径を有する微粒子を含み、この微粒子に由来する凹凸が表面に形成されている。透明導電膜付きガラス板は、波長域800 nm～900 nmにおける光線透過率が75%以上である。光電変換ユニットは、少なくとも、バンドギャップが1.85 eV以下の光電変換層を含む光電変換ユニットを含む。

WO 01/65612 A1



(74) 代理人: 池内寛幸, 外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.); 〒 添付公開書類:
530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅 — 国際調査報告書
田プラザビル401号室 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, IN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光電変換装置

技術分野

本発明は、光電変換装置、特に、バンドギャップが比較的狭く、長波
5 長域にも光感度を有する半導体材料を光電変換層に用いた光電変換装置
に関する。

背景技術

ガラス板を基板として用いる薄膜光電変換装置では、ガラス板上に透
明電極となる透明導電膜が成膜され、この透明導電膜上に、光電変換層
10 を含む薄膜光電変換ユニットが形成される。透明導電膜としては、酸化
錫膜が多用されている。結晶粒の成長に伴って透明導電膜の表面に現れ
る凹凸形状は、入射光を光電変換層近傍に閉じこめて光電変換効率を改
善する効果（光閉じこめ効果）を発揮する。そこで、従来から、透明導
電膜については、光電変換効率を向上させる様々な表面形状が提案され
15 ている。

薄膜光電変換ユニットとしては、非晶質シリコン薄膜を光電変換層と
したユニットとともに、非晶質シリコンゲルマニウム薄膜を光電変換層
としたユニットや、微結晶シリコンなど結晶質シリコン系の薄膜を光電
変換層としたユニットが知られている。さらに、透明導電膜上に、互い
20 に異なる光電変換層を含む2つの薄膜光電変換ユニットを積層したタン
デム型の光電変換装置は、広い波長域の光を活用できるため、精力的に
開発が進められている。

光電変換装置では、光電変換効率を上げるために、用いる光電変換層
に応じた工夫が必要となる。例えば、結晶質シリコン系の薄膜を光電変

換層とした薄膜光電変換ユニット（結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニット）は、非晶質シリコン系のユニットよりも吸収係数が小さい。しかし、光の吸収を増すために単に膜厚を増やしたのでは、製造コストが増すことになる。このため、結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットを用いた光電変換装置では、光閉じこめ効果を利用した光電変換効率の改善が特に重要となる。

また、一般に、非晶質シリコンゲルマニウム薄膜や結晶質シリコン系薄膜を光電変換層としたユニットでは、一般的な非晶質シリコン薄膜を光電変換層としたユニットよりも、分光感度が高い領域が長波長側に存在する。また、非晶質シリコン薄膜であっても、厚膜化すれば、長波長側においても分光感度が高くなる。このため、これらの薄膜を光電変換層として用いる場合には、例えば波長 650 nm 以上の比較的波長が長い領域における光電変換効率も重視する必要がある。

しかしながら、従来の光電変換装置は、必ずしも、光電変換層の特性に適した構造を備えてはいなかった。例えば、結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットを用いた光電変換装置では、大きな光閉じこめ効果を得るために透明導電膜の表面凹凸の傾斜を急峻にすると、この膜の上に形成する結晶質シリコン系薄膜の膜質が劣化するおそれがある。上記タンデム構造のように、他の薄膜を介して形成する場合であっても、傾斜が大きい表面凹凸は結晶質シリコンの結晶性を劣化させる。したがって、結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットでは、光電変換効率改善のために重要な光閉じこめ効果を、透明導電膜の表面凹凸のみに頼ることなく実現することが望まれる。

また、比較的波長が長い領域における光電変換効率も重視すべき光電変換層を用いる場合であっても、従来の光電変換装置では、光電変換層とともに用いる他の部材や薄膜については、当該領域における特性、具

体的には透過率や光閉じこめ効果への寄与が、必ずしも適切に調整されてはいなかった。

発明の開示

そこで、本発明は、比較的波長が長い領域においても高い光電変換効率を有する光電変換層、換言すればバンドギャップが相対的に狭い光電変換層を含み、この光電変換層の光電変換効率を改善できる構造を備えた光電変換装置を提供することを目的とする。特に、本発明は、透明導電膜による光閉じこめ効果のみに頼ることなく、結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットの光電変換効率を改善した光電変換装置を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本発明の光電変換装置は、互いに平行な第1および第2の主表面を備えた透明基板と、前記第1の主表面上に形成された反射抑制膜と、前記第2の主表面上に形成された透明導電膜と、前記透明導電膜上に形成された少なくとも一つの光電変換ユニットと、前記光電変換ユニット上に形成された裏面電極とを備えた光電変換装置であって、前記反射抑制膜が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する微粒子を含み、前記微粒子に由来する凹凸が前記反射抑制膜の表面に形成され、前記透明導電膜を形成した状態で測定した前記透明基板の波長域 $800\text{nm}\sim 900\text{nm}$ における光線透過率が75%以上であり、前記光電変換ユニットの少なくとも一つが、バンドギャップが 1.85eV 以下の半導体材料の薄膜を光電変換層として含んでいることを特徴とする。

上記光電変換装置は、波長 700nm における外部量子効率が0.2以上となる程度に長波長域にも光感度を有することが好ましい。同波長における外部量子効率は0.3以上がさらに好ましい。また、上記光電変換装置において、バンドギャップが 1.85eV 以下の半導体材料の

薄膜が結晶質シリコン系薄膜である場合には、前記結晶質シリコン系薄膜を光電変換層とする結晶質シリコン系光電変換ユニットの膜厚は10 μm 以下が好適である。

図面の簡単な説明

5 図1は、本発明の光電変換装置の一形態の断面図である。

図2は、反射抑制膜の一例を形成したガラス板の表面を、走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す図である。

図3は、反射抑制膜の別の一例を形成したガラス板の表面を、走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す図である。

10 図4は、反射抑制膜のまた別の一例を形成したガラス板の表面を、走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す図である。

図5は、本発明の光電変換装置（タンデム型）の外部量子効率の波長依存性の例を、反射抑制膜を形成しない場合の同依存性ととともに示した図である。

15 図6は、反射抑制膜を形成したガラス板の分光反射特性を示す図である。

図7は、本発明の光電変換装置（厚膜化した非晶質シリコン層を光電変換層とする）の外部量子効率の波長依存性の例を、反射抑制膜を形成しない場合の同依存性ととともに示した図である。

20 図8は、本発明の光電変換装置（非晶質シリコンゲルマニウム層を光電変換層とする）の外部量子効率の波長依存性の例を、反射抑制膜を形成しない場合の同依存性ととともに示した図である。

発明の実施の形態

以下、本発明の好ましい形態について説明する。

25 本発明の光電変換装置では、光電変換層として、結晶質シリコン系薄膜に加え、非晶質シリコン薄膜、非晶質シリコンゲルマニウム薄膜、非

晶質シリコン錫薄膜などの非晶質シリコン系薄膜を用いることができる。
非晶質シリコン薄膜は、通常、波長域 500 ~ 600 nm に感度のピークがあり、長波長域での感度は高くない。したがって、光電変換層として非晶質シリコン薄膜を用いる場合には、厚膜化するか、またはゲルマ
5 ニウム、錫などを添加してバンドギャップを狭小化することにより、波長 700 nm における外部量子効率を 0.2 以上とすることが好ましい。
ただし、後述するように、複数の光電変換層を含むタンDEM型の構成とする場合には、全体で上記程度の外部量子効率を得られるのであれば、非晶質シリコン薄膜の外部量子効率を高くしなくても本発明の効果は十
10 分に得られる。本発明の光電変換装置は、特に、バンドギャップが 1.75 eV 以下の半導体材料の薄膜を光電変換層に用いる場合に適している。

結晶質シリコン薄膜のバンドギャップは、非晶質シリコン薄膜よりも狭く、通常、1.1 eV 程度である。結晶質シリコン薄膜を光電変換層
15 とする場合には、薄膜光電変換ユニットの膜厚を 10 μ m 以下、好ましくは 5 μ m 以下として製造コストが過度に上昇しないようにすることが好ましい。上記膜厚は、特に制限されないが、0.1 μ m 以上が好ましい。

光電変換ユニットの光電変換効率を向上させるため、本発明では、透
20 明基板の光入射側に、微粒子を含む反射抑制膜を形成することとした。
透明基板の反射を抑制するためには、基板の屈折率に基づいて光学的に算出される適切な屈折率を有する薄膜が利用されることが多い。例えば、最も典型的なガラス板の反射抑制膜は、蒸着法などにより成膜された表面が平坦なフッ化マグネシウムの薄膜である。

25 しかし、本発明者は、バンドギャップが相対的に狭い材料を光電変換層に用いる場合、とりわけ吸収が少ない結晶質シリコン薄膜を光電変換

層とする場合には、微粒子により表面に凹凸を形成した反射抑制膜がより適切であることを見出した。本発明の一形態では、この反射抑制膜が光閉じ込め効果の増大に寄与する。また、本発明の別の形態では、この反射抑制膜による広い波長域における反射低減の効果、特に長波長域
5 における反射低減の効果が、光電変換装置の特性を向上させる。

また、上記のような光電変換層を用いた薄膜光電変換ユニットと、表面に凹凸を有する反射抑制膜とを併用する場合には、透明導電膜を形成した透明基板の透過率がより大きな影響を与える。具体的には、透明導電膜付き透明基板の波長域 800 ~ 900 nm における光線透過率は 7
10 5 % 以上が好適である。この波長域における高い光線透過率が、上記反射抑制膜による反射抑制効果および光閉じ込め効果、特に光閉じこめ効果を、光電変換効率の向上に結びつける。

反射抑制膜の表面形状に起因する光閉じこめ効果は、光電変換装置内の透明導電膜付き透明基板を含む範囲（反射抑制膜の表面から裏面電極
15 に至る範囲）において生じるから、この光閉じこめ効果により透明導電膜付き透明基板を透過する光量も増加する。したがって、上記透明導電膜付き透明基板による透過光量の増大は、上記反射抑制膜による光閉じこめ効果を補強するものとなる。

上記のような薄膜光電変換ユニットと、反射抑制膜と、透明導電膜付きガラス板とを組み合わせれば、製造コストの不必要な増加を招くことなく、光電変換効率を合理的に改善できる。

図 1 は、本発明の光電変換装置の好ましい一形態の断面図である。この光電変換装置は、光入射側から順に、反射抑制膜 1、ガラス板 2、下地膜 3、透明導電膜 4、非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニット 5、結
25 晶質シリコン系薄膜光電変換ユニット 6、裏面電極 7 が積層されたタンデム構造を有する。この光電変換装置の反射抑制膜 1 の表面には、微粒

子の形状に由来する凹凸が形成されている。

反射抑制膜 1 は、微粒子とバインダーとを含むことが好ましい。微粒子としては、酸化物微粒子が好ましく、屈折率が 2.0 以下、特に屈折率が 1.6 以下の材料からなる微粒子が好適である。特に適した酸化物
5 微粒子は、シリカ微粒子である。ただし、ここでは、酸化シリコンを主成分としていれば、他の成分を含んでいてもシリカ微粒子と呼ぶこととする。シリカ微粒子としては、例えば、ゾルゲル法によりシリコンアルコキシドをアンモニアなどの塩基性触媒の存在下で反応させて合成したシリカ微粒子や、珪酸ソーダなどを原料としたコロイダルシリカ、気相
10 で合成されるヒュームドシリカなどを用いることができる。

反射抑制膜 1 の表面には、微粒子に由来する凹凸が形成されていればよく、微粒子が表面に直接露出していなくても構わない。例えば、バインダーが膜状の被覆物となって微粒子群を覆っていても、下方の微粒子の形状により膜表面に凹凸が付与されていればよい。しかし、後述する
15 実施例において作製した膜のように、微粒子が表面に露出した反射抑制膜によって、光電変換効率改善の効果は顕著となる。

微粒子を用いて形成した反射抑制膜は、多くの場合、微粒子間に空隙を含む構造を有する。空隙を含むと、膜の実質的な屈折率が低下し、反射抑制効果が向上する。実際には、反射抑制膜の構造は、微粒子の粒径
20 により変化する。微粒子の粒径が小さすぎると、粒子間の空隙も小さくなって毛管力が増し、空気中の水分や有機物が除々に空隙に入り込む。空隙が失われると膜の屈折率は増すことになる。その一方、微粒子の粒径が大きすぎると、ガラス板との密着性が低下する。このような観点から、微粒子の平均粒径は $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下が好適である。
25 微粒子の粒径により、反射抑制膜の光学的特性を調整することもできる。反射抑制効果を高めるために最適である微粒子の粒径は、 0.05

μm 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下の範囲にある。例えば、この範囲の粒径を有するシリカ微粒子でガラス板の表面を被覆すると、広い波長域において、蒸着法で適切な膜厚に成膜したフッ化マグネシウム膜を大きく上回る反射防止効果が得られる。

- 5 さらに驚くべきことに、粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下の微粒子を用いると、光閉じ込め効果が大きく向上することも見出された。例えば、この範囲の粒径を有するシリカ微粒子でガラス板の表面の一部を被覆すると、それだけで、結晶質シリコン薄膜など相対的に分光感度のピークが長波長側にシフトした光電変換層を用いたユニットの光電変換
- 10 効率が向上することが確認された。上記微粒子は、波長域 $600\sim1000\text{nm}$ の光との相互作用が強く、結晶質シリコン系光電変換層などの分光感度が高い波長域における光閉じこめへの寄与が大きいと考えられる。

- 以上より、微粒子の平均粒径は、概略、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$
- 15 以下の範囲が好ましい。また、ガラス板の主表面の 60% 以上の領域において微粒子に由来する凹凸が形成されていることが好ましい。特に、微粒子に由来する凹凸が形成されている領域の 50% 以上において、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する微粒子が占有していると大きな反射防止効果が得られる。また、微粒子に由来する凹凸が形成さ
- 20 れている領域の 30% 以上において、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する微粒子が占有していると、結晶質シリコン系光電変換層の分光感度が高い波長域における光閉じこめ効果が大きくなる。上記両微粒子が上記割合で表面上にともに存在すると、特に好ましい結果が得られる。

- 25 ここで、微粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡により概略を評価できるが、厳密に測定する必要がある場合には、透過型電子顕微鏡を用いて測

定すればよい。なお、微粒子が凝集している場合には、凝集した粒子（例えば鎖状に連なった二次粒子）ではなく、個々の粒子（一次粒子）の粒径を採用する。

反射抑制膜は、微粒子とともにバインダーを含むことが好ましい。バインダーは、微粒子同士、および微粒子とガラス板とを接着する。バインダーとしては、シリコン酸化物、アルミニウム酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびタンタル酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属酸化物が好ましい。バインダーの原料としては、Si、Al、Ti、ZrおよびTaから選ばれる少なくとも1種の金属のアルコキシドが、膜強度や化学的安定性の観点から好適である。バインダー成分の含有量が比較的大きい膜では、バインダー成分の屈折率が反射率に影響を及ぼすため、屈折率の小さいシリコンアルコキシド、特にシリコンテトラアルコキシドまたはそのオリゴマーが好ましい。

以下、シリカ微粒子およびバインダーを含む反射抑制膜の製法についてさらに詳しく説明する。この膜は、シリカ微粒子、金属アルコキシドなどの金属化合物などから調製したコーティング液を用いて成膜できる。このコーティング液は、金属化合物の加水分解物をシリカ微粒子と混合することによって調製してもよいが、シリカ微粒子の存在下で、加水分解可能な金属化合物を加水分解して調製することが好ましい。シリカ微粒子の存在下で金属アルコキシドを加水分解すると、シリカ微粒子表面のシラノール基と金属アルコキシドとの間の縮合反応がコーティング液中で促進される。この縮合反応は、シリカ微粒子間の密着力を高めるだけでなく、シリカ微粒子表面の反応性を上げて微粒子とガラス基板との密着力も強化する。こうして調製されたコーティング液をガラス板に塗布し、加熱することにより、ガラス板上に反射抑制膜を形成できる。

シリカ微粒子に由来する凹凸部分の面積比率が高い反射抑制膜は、シ

シリカ微粒子の存在下でバインダーとなる金属化合物の加水分解を進行させたり、バインダーの含有量を適切な範囲（例えば重量比がシリカ微粒子以下）とすることにより、形成できる。ただし、バインダーの量は、微粒子の形状に由来する凹凸が反射抑制膜の表面に形成される限り、特に制限されない。

次に、ガラス板 2 について説明する。ガラス板は、透明導電膜を形成した状態において、波長域 800～900 nm における光線透過率が 75%以上となるものであれば、組成、厚さともに特に制限されない。最も一般的なソーダライム石灰ガラスを用いる場合、重量%により表示して、Fe₂O₃に換算した全酸化鉄量が 0.1%以下、好ましくは 0.08%以下である組成とすると、上記光線透過率が得やすくなる。なお、非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットを形成する場合には、透明導電膜付きガラス板の波長域 500～600 nm における光線透過率が 80%以上であることが好ましい。

ガラス板としてフロートガラスを用いる場合には、ガラス板のボトム面（フロートバス内で錫浴に接していた面）に反射抑制膜を形成することが好ましい。ボトム面は、反対側のトップ面よりも平坦性に優れているため、微小な微粒子を含むコーティング液を塗布する面として適している。

次に、下地膜 3 および透明導電膜 4 について説明する。

透明導電膜 4 としては、ITO 膜や酸化亜鉛膜を用いてもよいが、酸化錫を主成分とする膜、具体的には、フッ素などの不純物をドーピングして導電性を高めた酸化錫膜が好ましい。透明導電膜の膜厚は、使用する光電変換ユニットや、所望の光電変換効率に応じて必要とされる導電性に基づいて適宜決定すればよい。ただし、透明導電膜付きガラス板の光電透過率を上記範囲とする必要を考慮すると、透明導電膜の膜厚は、概略、

400 nm以上1000 nm以下が適している。

- 透明導電膜の表面に結晶粒の成長などによる凹凸が形成されていれば、光閉じこめ効果がさらに大きくなる。しかし、ここでは、透明導電膜の表面に凹凸を形成することは必須ではない。この膜の凹凸を過度に急峻
- 5 とすると、結晶質シリコン系薄膜の膜質を劣化させるおそれがある。このため、特に結晶質シリコン系薄膜を用いる場合には、透明導電膜は、膜のヘイズ率が20%以下であることが好ましい。

- 下地膜3は、ガラス板からのアルカリ成分の拡散を防止したり、透明導電膜付きガラス板の光学特性を調整するために形成されることが多い。
- 10 下地膜を形成する場合には、下地膜が介在した状態で、透明導電膜付きガラス板の波長域800～900 nmにおける光線透過率が75%以上であればよい。

- 下地膜は、単層であっても2以上の層から形成されていてもよい。好ましい下地膜の一例は、ガラス板側から順に、高屈折率膜と低屈折率膜
- 15 とをこの順に積層した2層構成の膜である。高屈折率膜の材料としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、窒化珪素、酸窒化珪素(SiON)およびこれらの混合物から選ばれる少なくとも一つが好ましい。この膜の膜厚は5 nm以上100 nm以下が好ましく、屈折率は1.7以上2.7以下
- 20 が好適である。

- 一方、上記高屈折率膜よりも相対的に屈折率が低い低屈折率膜の材料としては、酸化珪素、酸化アルミニウム、炭素を含む酸化珪素(SiOC)およびこれらの混合物から選ばれる少なくとも一つが好ましい。この膜の膜厚は1 nm以上60 nm以下が好ましく、屈折率は1.4以上
- 25 1.8以下が好適である。

下地膜および透明導電膜は、特に制限されないが、ガラス板またはガ

ラス板製造ラインにおけるガラスリボン上において、被膜形成原料の熱分解を伴う方法、特にCVD法により成膜することが好ましい。

次に、光電変換ユニットについて説明する。光電変換ユニットは、単層としてもよいが、複数層を積層することが好ましい。図1に示した光電変換装置は、非晶質シリコン系薄膜を光電変換層としたユニット（非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニット）5および結晶質シリコン系薄膜を光電変換層としたユニット（結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニット）6がガラス板側から順に積層された、いわゆるタンデム型の構造を有している。

図1に示した光電変換装置では、バンドギャップが相対的に狭い（約1.1 eV）結晶質シリコン系薄膜からなる光電変換層と、バンドギャップが相対的に広い非晶質シリコン系薄膜からなる光電変換層とを併用することにより、広い波長域における光の有効利用が図られている。ただし、本発明の光電変換装置は、図1に示した構造に限定されるものではない。例えば、この構造では、バンドギャップが狭い（ ≤ 1.85 eV）材料として結晶質シリコンが用いられているが、バンドギャップが1.85 eV以下である半導体材料は結晶質シリコンに限られない。

通常、非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットは、pin型の順にプラズマCVD法により各半導体層を堆積して形成される。具体的には、例えば、導電型決定不純物原子であるボロンが0.01原子%以上ドーピングされたp型微結晶シリコン系層、光電変換部となる真性非晶質シリコン層、および導電型決定不純物原子であるリンが0.01原子%以上ドーピングされたn型微結晶シリコン系層をこの順に堆積すればよい。しかし、これら各層は上記に限定されるものではなく、例えばp型微結晶シリコン系層において不純物原子をアルミニウムなどとしてもよく、p層として非晶質シリコン系層を用いてもよい。また、p層として、非晶質また

は微結晶のシリコンカーバイド、シリコンゲルマニウムなどの合金材料を用いてもよい。非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットの膜厚は0.5 μm 以下が好適である。

5 なお、導電型（p型、n型）微結晶シリコン系層の膜厚は、3 nm以上100 nm以下が好ましく、5 nm以上50 nm以下がさらに好ましい。

真性非晶質シリコン層は、プラズマCVD法によって下地温度を450℃以下として形成することが好ましい。この層は、導電型決定不純物原子の密度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である実質的に真性半導体である
10 薄膜として形成される。真性非晶質シリコン層の好ましい膜厚の範囲は、光電変換装置の構成にもよるが、通常、0.05 μm 以上0.5 μm 以下である。ただし、非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットでは、真性非晶質シリコン層に代えて、合金材料である非晶質シリコンカーバイド層（例えば10原子%以下の炭素を含有する非晶質シリコンからなる非
15 晶質シリコンカーバイド層）や非晶質シリコンゲルマニウム層（例えば30原子%以下のゲルマニウムを含有する非晶質シリコンからなる非晶質シリコンゲルマニウム層）を形成してもよい。

20 なお、次に説明する結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットを形成しない場合（シングルセルとする場合）には、波長700 nmにおける外部量子効率が0.2以上となる程度にまで厚膜化した真性非晶質シリコン層を光電変換層に用いることが好ましい。上記程度にまで外部量子効率が高くなるようにゲルマニウムなどを添加した非晶質シリコンアロイ系材料を光電変換層としてもよい。

25 結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットも、非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットと同様の手順でpin型各半導体層をこの順にプラズマCVD法により堆積して形成される。例えば、結晶質シリコン系薄膜光

電変換ユニットに含まれる光電変換層（i層）となる結晶質シリコン系光電変換層も、下地温度を450℃以下としたプラズマCVD法によって形成することが好ましい。

この結晶質シリコン系光電変換層としては、ノンドープの真性シリコン多結晶薄膜、体積結晶化分率が80%以上の微結晶シリコン薄膜、微量の不純物を含む弱p型または弱n型で十分な光電変換機能を備えているシリコン系薄膜などを用いることができる。さらに、合金材料であるシリコンカーバイドやシリコンゲルマニウムを用いた層としてもよい。

結晶質シリコン系光電変換層の膜厚は、0.1 μm 以上10 μm 以下、特に5 μm 以下が好ましい。この光電変換層は450℃以下の低温で形成されるため、結晶粒界や粒内における欠陥を終端または不活性化させるための水素原子を比較的多く含んでいる。層中の水素含有量は、0.5～30原子%、特に1～20原子%の範囲が好ましい。

結晶質シリコン系光電変換層に含まれる結晶粒の多くは、下地層から厚さ方向に柱状に成長している。また、多くの結晶粒は膜面に平行に（110）の優先配向面を有していることが好ましい。

結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットは、非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットと比較して発生する開放端電圧が低く、発生する短絡電流密度が高いため、ガラス板上の導電膜のシート抵抗値よりも光線透過率が光電変換効率により大きく寄与する。このため、微粒子により凹凸が付与された反射抑制膜を形成し、かつ透明導電膜付きガラス板の光線透過率を向上させると、入射光が増加し、かつこの入射光が効果的に閉じ込められるため、光電変換効率が大きく向上する。

非晶質シリコン光電変換層の分光感度特性は、概ね500～600 nmの波長域において最大となる。一方、結晶質シリコン光電変換層の光電変換層は、概ね700～900 nmにおいて最大となる。0.05 μm

m以上0.15 μ m以下の粒径を有する微粒子と、0.2 μ m以上0.8 μ m以下の粒径を有する微粒子とがともに表面から露出している反射抑制膜は、上記両光電変換層を用いたタンデム型の光電変換装置に特に適している。

- 5 なお、ここでは、「結晶質」の材料には、多結晶体に加え、部分的に非晶質を含んでいても体積結晶化分率50%以上であれば「結晶質」に相当するものとする。また、「シリコン系」の材料には、非晶質または結晶質のシリコンに加え、非晶質シリコンゲルマニウムなどシリコンを50原子%以上含む半導体材料も該当するものとする。
- 10 上記ではシリコン系薄膜を用いた場合の例を示したが、化合物半導体（例えば、CdTe、CuIn(S, Se)₂、Cu(In, Ga)(S, Se)₂）の薄膜を光電変換層に用いた光電変換装置についても、本発明は適用が可能である。

実施例

- 15 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

[透明導電膜付きガラス板の製造]

(試料1)

- フロート法によるガラス板製造ライン上において、フロートバス内に
- 20 配置した複数のコータを用い、Fe₂O₃に換算した全酸化鉄量が0.01重量%である厚さ4mmのガラスリボン上に、酸化錫膜(SnO₂膜)、酸化シリコン膜(SiO₂膜)、フッ素含有酸化錫膜(SnO₂:F膜)をこの順に成膜した。

- 具体的には、最上流側に配置されたコータ直前でのガラスリボンの温
- 25 度を約650℃として、このコータから、ジメチル錫ジクロライド(蒸気)、酸素、窒素からなる混合ガスを供給し、ガラスリボン上に、膜厚が

25 nmの SnO_2 膜を成膜した。次いで、下流側に配置されたコータから、モノシラン、エチレン、酸素、窒素からなる混合ガスを供給し、 SnO_2 膜上に、膜厚が25 nmの SiO_2 膜を成膜した。続いて、さらに下流側のコータから、ジメチル錫ジクロライド（蒸気）、酸素、窒素、
5 フッ化水素（蒸気）からなる混合ガスを供給し、 SiO_2 膜上に、膜厚が500 nmの SnO_2 :F膜を成膜した。ガラスリボンを所定寸法に切断して、透明導電膜付きガラス板（以下、「試料1」）を得た。

（試料2）

連続式常圧CVD装置を用い、厚さ0.7 mmのホウ珪酸ガラス板上
10 に、 SiO_2 膜、 SnO_2 :F膜をこの順に成膜した。

具体的には、予め所定寸法に切断した上記ガラス板を約600℃に加熱し、その表面に、モノシラン、酸素、窒素からなる混合ガスを供給し、膜厚が25 nmの SiO_2 膜を成膜した。続いて、モノブチル錫トリクロライド（蒸気）、酸素、水蒸気、窒素、トリフルオロ酢酸（蒸気）から
15 なる混合ガスを供給し、 SiO_2 膜上に、膜厚が600 nmの SnO_2 :F膜を成膜した。こうして、透明導電膜付きガラス板（以下、「試料2」）を得た。

（試料3）

ガラスリボンに含まれる Fe_2O_3 換算全酸化鉄量を0.11重量%と
20 し、 SnO_2 :F膜の膜厚を800 nmとした点を除いては、試料1と同様にして、透明導電膜付きガラス板（以下、「試料3」）を得た。

試料1～3をそれぞれ洗浄、乾燥した後に、積分球を備えた分光光度計により波長域400～1000 nmにおける分光透過特性を測定した。波長域500～600 nmおよび800～900 nmにおける透過率の
25 平均値を、膜面のシート抵抗値とともに表1に示す。

(表 1)

	試料 1	試料 2	試料 3
透過率 (%)			
500 ~ 600 nm	87	86	80
800 ~ 900 nm	80	85	70
シート抵抗値 (Ω/\square)	19	11	8
SnO ₂ :F 膜厚 (nm)	500	600	800

[反射抑制膜の形成]

(試料 4 ~ 11)

上記で得た透明導電膜付きガラス板を洗浄、乾燥し、透明導電膜を形成していないガラス板の表面に、反射抑制膜を形成した。

- 5 具体的には、所定の平均一次粒径を有するシリカ微粒子の分散液（日本触媒製）を攪拌しながら、エタノール、テトラエトキシシラン、濃塩酸を順次添加し、さらに攪拌しながら反応させた。この液を、ヘキシレングリコールにより希釈してコーティング液とした。このコーティング液を、ガラス板の表面に、スピンコーティング法により塗布し、炉内温度 700℃の電気炉に 2 分間投入して反射抑制膜を成膜した。

なお、試料によっては、異なる平均粒径を有するシリカ微粒子の分散液を固形分比が所定割合となるように混合して用いた。

(試料 12)

- 15 同じく上記で得た透明導電膜付きガラス板を洗浄、乾燥し、透明導電膜を形成していないガラス板の表面に、EB 蒸着法により膜厚 100 nm のフッ化マグネシウム膜を形成して反射抑制膜とした。なお、成膜温度は室温、成膜速度は 1 nm/秒とした。

- 試料 4 ~ 11 の反射抑制膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察し、シリカ微粒子がガラス表面を被覆している領域の比率（被覆率）を測定した。
- 20 また、異なる平均粒径を有するシリカ微粒子を用いた試料については、

微粒子が被覆している領域において各微粒子が占める割合をさらに測定した。結果を表 2 に示す。

(表 2)

	試料 4	試料 5	試料 6	試料 7	試料 8
透明導電膜付き ガラス板	試料 2	試料 2	試料 2	試料 2	試料 1
微粒子被覆率(%)	9 5	7 2	6 1	9 8	9 5
微粒子 A 平均粒径(μm) 占有率(%)	0. 1 1 0 0	0. 1 5 2	0. 1 6 1	0. 0 7 1 0 0	0. 1 1 0 0
微粒子 B 平均粒径(μm) 占有率(%)	— —	0. 3 4 8	0. 5 3 9	— —	— —

	試料 9	試料 10	試料 11	試料 12
透明導電膜付き ガラス板	試料 3	試料 1	試料 2	試料 2
微粒子被覆率(%)	9 5	6 7	4 5	(MgF_2 膜)
微粒子 A 平均粒径(μm) 占有率(%)	0. 1 1 0 0	0. 2 5 5 8	— —	— —
微粒子 B 平均粒径(μm) 占有率(%)	— —	0. 9 4 2	0. 5 1 0 0	— —

なお、試料 4～試料 6 の走査型電子顕微鏡による観察結果を、それぞれ図 2～図 4 として示す。反射抑制膜を形成する微粒子が、略球状であり、粒径のパラツキが極めて小さいことがわかる。各試料とも、微粒子 A の粒径は実質的にすべてが $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ の範囲にあり、微粒子 B の粒径は実質的にはすべてが $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲にあった。

[光電変換ユニットおよび裏面電極の形成 (タンデム型)]

(試料 13～24)

反射抑制膜を形成した透明導電膜付きガラス板（試料 4～12）と、
反射抑制膜がない透明導電膜付きガラス板（試料 1、2）について、透
明導電膜上に、プラズマ CVD 法により、非晶質シリコン薄膜光電変換
ユニット、結晶質シリコン薄膜光電変換ユニットをこの順に積層した。

- 5 非晶質シリコン光電変換ユニットに含まれる p i n 接合において、用い
た p 型非晶質シリコンカーバイド層の厚さは 15 nm、n 型非晶質シリ
コン層の厚さは 30 nm とした。また、真性非晶質シリコン層は R F プ
ラズマ CVD 法により形成した。成膜条件としては、シラン (SiH_4)
の反応ガス、約 40 Pa の反応室内圧力、15 mW/cm² の R F パワ
ー密度、および 150℃ の成膜温度を用いた。このような成膜条件と同
10 じ条件でガラス基板上に直接 300 nm の厚さまで堆積された真性非晶
質シリコン膜の暗導電率は $5 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ であった。なお、真性
非晶質シリコン層の膜厚は 150 nm とした。また、上記と同様にして
作製した真性非晶質シリコン層のバンドギャップは約 1.75 eV であ
15 った。

- 上記 n 型非晶質シリコン層の上に、ボロンがドーブされた p 型微結晶
シリコン系層、ノンドープの真性結晶質シリコン層、リンがドーブされ
た n 型微結晶シリコン系層をこの順に堆積して結晶質シリコン薄膜光電
変換ユニットを作製した。結晶質シリコン薄膜光電変換ユニットの膜厚
20 は 1.5 μm とした。また、p 型微結晶シリコン系層および n 型微結晶
シリコン系層の膜厚は、それぞれ 15 nm、30 nm とした。上記と同
様にして作製した真性結晶質シリコン層のバンドギャップは約 1.1 e
V であった。

- なお、プラズマ CVD 法による真性結晶質シリコン層の成膜は、シラ
ンを反応ガスとして用い、反応室内圧力を約 670 Pa、R F パワー密
25 度を 150 mW/cm²、成膜温度を 350℃ として行った。また、2

次イオン質量分析法により測定したところ、真性結晶質シリコン層に含まれる水素は2原子%であった。また、X線回折法によるピーク強度比から、この層を構成する結晶粒は膜面に平行な方向については(110)面を優先配向面としていた。

- 5 さらに、ITO層(膜厚80nm)および銀層(膜厚300nm)をこの順にスパッタリング法により成膜して裏面電極を形成し、光電変換装置を得た。各光電変換装置について、外部量子効率の波長依存性を測定した。得られた各波長ごとの効率に入射光量を掛けて得た外部量子効率を全波長にわたって積分して電流合計値を算出した。結果を表3に示す。
- 10

(表3)

	試料 13	試料 14	試料 15	試料 16
透明導電膜付き ガラス板	試料 2	試料 2	試料 2	試料 2
反射抑制膜＋ 透明導電膜付き ガラス板	試料 4	試料 5	試料 6	試料 7
電流合計値 (mA/cm ²)	21.1	21.9	20.9	20.7

	試料 17	試料 18	試料 19	試料 20
透明導電膜付き ガラス板	試料 1	試料 3	試料 1	試料 2
反射抑制膜＋ 透明導電膜 付きガラス板	試料 8	試料 9	試料 10	試料 11
電流合計値 (mA/cm ²)	19.8	17.2	18.1	20.4

(表 3 / 続き)

	試料 21	試料 22	試料 23
透明導電膜付き ガラス板	試料 2	試料 2	試料 1
反射抑制膜＋ 透明導電膜 付きガラス板	試料 12 (MgF ₂ 膜)	—	—
電流合計値 (mA/cm ²)	20.3	20.0	17.8

表 3 に示したように、試料 2 に微粒子が露出した反射抑制膜を形成した試料 13～16 および 20 では、試料 2 をそのまま用いた試料 22、およびこれにフッ化マグネシウム膜を形成した試料 21 よりも、良好な特性が得られた。試料 1 に微粒子が露出した反射抑制膜を形成した試料 17 および 19 でも、試料 1 をそのまま用いた試料 23 よりも、良好な特性が得られた。一方、透明導電膜付きガラス板の透過率が低い試料 18 では、特性が大きく低下した。

外部量子効率の波長依存性を、試料 13 (微粒子膜)、試料 14 (微粒子混合膜)、試料 22 (反射抑制膜なし) について、図 5 にまとめて示す。

10 微粒子により反射抑制膜を形成した試料では、広い波長域において、外部量子効率が上昇していた。また、特に微粒子 B を加えた試料 14 (微粒子混合膜) を用いると、波長域 800～900 nm における外部量子効率が向上した。

一方、フッ化マグネシウムを反射抑制膜として形成した試料 21 では、

15 波長域 500～600 nm 近辺では外部量子効率が上昇したものの、その上昇の程度は微粒子を含む反射抑制膜ほどではなく、波長域 800～900 nm 近辺では外部量子効率はほとんど上昇しなかった。

この原因を調査するために、試料 13、14、21 に使用した反射抑

制膜と同じ膜を、厚さ 0.7 mm のホウ珪酸ガラス板上に成膜した試料を作製した。各試料について、膜を形成していない側のガラス表面を砥石で研磨してすりガラス状とし、つや消し黒の塗料を塗布することにより、この面からの反射を実質的に無視できる程度に抑制した。これらの

5 試料について、反射抑制膜面の分光反射特性を測定した。結果を図 6 に示す。

図 6 に示したように、平均粒径 0.1 μm の微粒子膜は、広い波長域において、反射防止効果がフッ化マグネシウム膜よりも優れている。この微粒子に平均粒径 0.3 μm の微粒子を混合した微粒子混合膜では、

10 平均粒径 0.1 μm の微粒子膜よりも反射防止効果では劣っている。しかし、この微粒子混合膜を用いると、図 5 に示したように、波長域 800 ~ 900 nm 付近において外部量子効率が向上する。このような効率の向上は、上記波長域における光閉じこめ効果によるものである。

[光電変換ユニットおよび裏面電極の形成（非晶質シリコン系ユニットのみ）]

15

さらに、上記タンデム型のユニットに代えて、厚膜化した非晶質シリコン層、または非晶質シリコンゲルマニウム層を光電変換層とする非晶質シリコン系薄膜光電変換ユニットを用いた光電変換装置を作製した。ここでは、外部量子効率を図示した試料（図 5；試料 13（微粒子膜）、

20 14（微粒子混合膜）、22（反射抑制膜なし））に対応するように、透明導電膜付きガラス板として、上記試料 4、試料 5 または試料 2 を用いた。

非晶質シリコン層を光電変換層として含む光電変換ユニットは、上記タンデム型における非晶質シリコン光電変換ユニットと同様にして作製

25 した。ただし、真性非晶質シリコン層の膜厚は 320 nm とした。上記と同様にして作製した真性非晶質シリコン層のバンドギャップは 1.7

5 eVであった。

また、非晶質シリコンゲルマニウム層を光電変換層とする光電変換ユニットでも、p型層およびn型層は、上記タンデム型における非晶質シリコン光電変換ユニットと同様にして成膜した。ただし、光電変換層は、
5 RFプラズマCVD法により、 SiH_4 および GeH_4 の反応ガス、約40 Paの反応室内圧力、 15 mW/cm^2 のRFパワー密度、および150℃の成膜温度を用いた。成膜ガス全体に対する GeH_4 の比率は約5モル%とした。また、真性シリコンゲルマニウム層の膜厚は200 nmとした。上記と同様にして作製した真性シリコンゲルマニウム層のバンドギャップは1.55 eVであった。
10

さらに、各光電変換ユニットに上記と同様にして裏面電極を形成して光電変換装置を完成し、さらに各光電変換装置について、上記と同様にして外部量子効率の波長依存性を測定した。

厚膜化した非晶質シリコン層を光電変換層とする光電変換ユニットを用いた場合の外部量子効率の波長依存性を図7に、非晶質シリコンゲルマニウム層を光電変換層とする光電変換ユニットを用いた場合の外部量子効率の波長依存性を図8にそれぞれ示す。図7に示したように、真性非晶質シリコン薄膜を光電変換層とする場合であっても、厚膜化して長波長域における光感度を高くすれば、光電変換効率改善の効果は十分に
20 得られる。かかる観点からの真性非晶質シリコン薄膜の厚膜化は、製法等にも依存するが、概略、膜厚320 nm以上とすれば十分である。

図7および図8に示したように、この場合も、微粒子を含む反射抑制膜により、長波長域を含む比較的広い波長域にわたって外部量子効率が向上した。このような反射抑制膜は、波長700 nmにおける反射抑制膜がない状態での外部量子効率が0.2以上、特に0.3以上の光電変換装置に適している。
25

- 以上、詳細に説明したように、本発明によれば、透明導電膜付き透明基板と、微粒子を用いた反射抑制膜と、光電変換ユニット（特に結晶質シリコン系光電変換ユニット）との相互作用により、光電変換効率を改善した光電変換装置を提供できる。各部材の特性を相互に適切に調整した本発明の光電変換装置によれば、徒に製造コストを増加させることなく、極めて合理的に光電変換効率を改善できる。

- なお、本発明は、その意図および本質的な特徴から逸れない限り、他の具体的な形態を含みうる。この明細書に開示されている形態は、すべての点で説明であって限定的なものではなく、本発明の範囲は上記説明ではなく以下に記載する請求の範囲により示されており、請求の範囲に記載の発明と均等の範囲にある変更すべてもここに包含されている。

請求の範囲

1. 互いに平行な第1および第2の主表面を備えた透明基板と、前記第1の主表面上に形成された反射抑制膜と、前記第2の主表面上に形成された透明導電膜と、前記透明導電膜上に形成された少なくとも一つの光電変換ユニットと、前記光電変換ユニット上に形成された裏面電極とを備えた光電変換装置であって、
- 前記反射抑制膜が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する微粒子を含み、前記微粒子に由来する凹凸が前記反射抑制膜の表面に形成され、
- 前記透明導電膜を形成した状態で測定した前記透明基板の波長域 $800\text{nm}\sim 900\text{nm}$ における光線透過率が75%以上であり、
- 前記光電変換ユニットの少なくとも一つが、バンドギャップが 1.85eV 以下の半導体材料の薄膜を光電変換層として含んでいることを特徴とする光電変換装置。
2. 波長 700nm における外部量子効率が0.2以上である請求項1に記載の光電変換装置。
3. バンドギャップが 1.85eV 以下の半導体材料の薄膜が結晶質シリコン系薄膜であり、前記結晶質シリコン系薄膜を光電変換層とする結晶質シリコン系光電変換ユニットの膜厚が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の光電変換装置。
4. 光電変換ユニットとして、透明導電膜側から順に、非晶質シリコン系薄膜を光電変換層とする非晶質シリコン系光電変換ユニットと、結晶

質シリコン系薄膜を光電変換層とする結晶質シリコン系光電変換ユニットとがこの順に積層された構成を有する請求項 1 に記載の光電変換装置。

5 5. 透明基板の第 1 の主表面の 60% 以上の領域において微粒子に由来する凹凸が形成されている請求項 1 に記載の光電変換装置。

6. 微粒子が、屈折率 2.0 以下の材料からなる請求項 1 に記載の光電変換装置。

10 7. 微粒子の平均粒径が、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の光電変換装置。

8. 透明基板と透明導電膜との間に形成された下地膜をさらに含む請求項 1 に記載の光電変換装置。

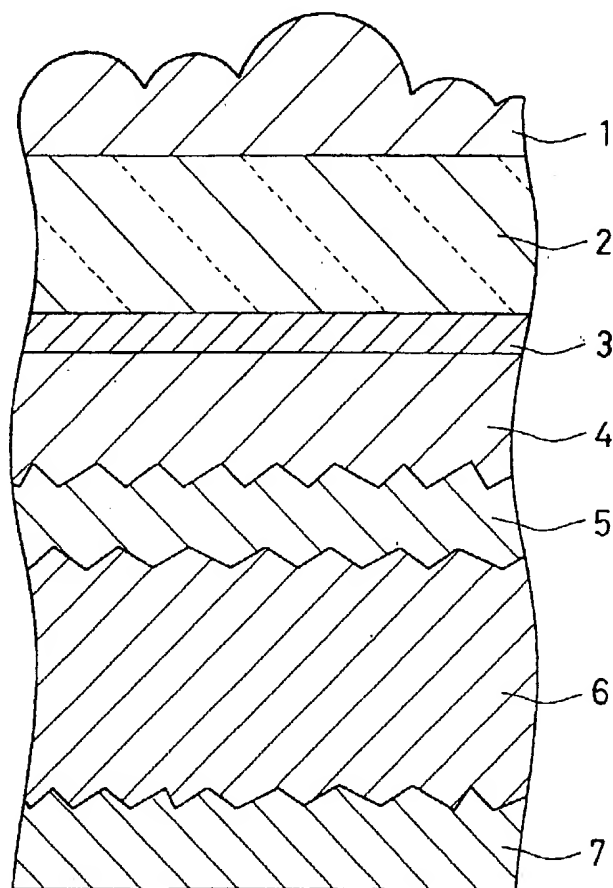


FIG. 1

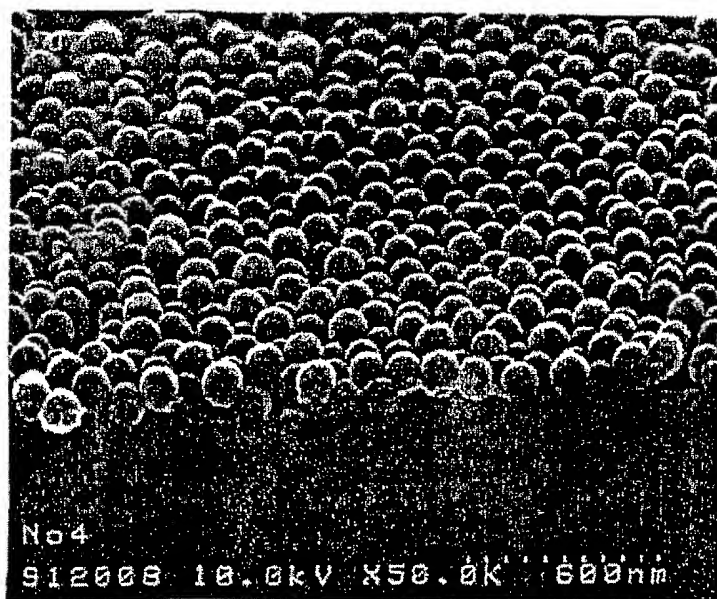


FIG. 2



FIG. 3

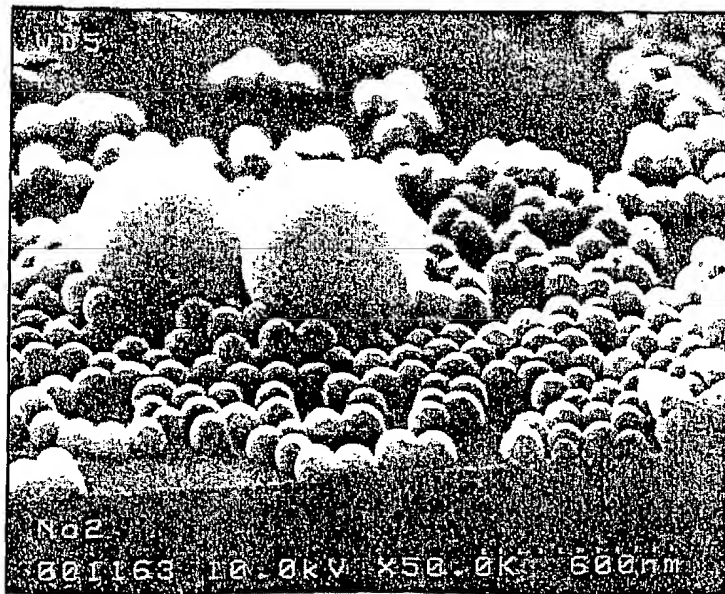


FIG. 4

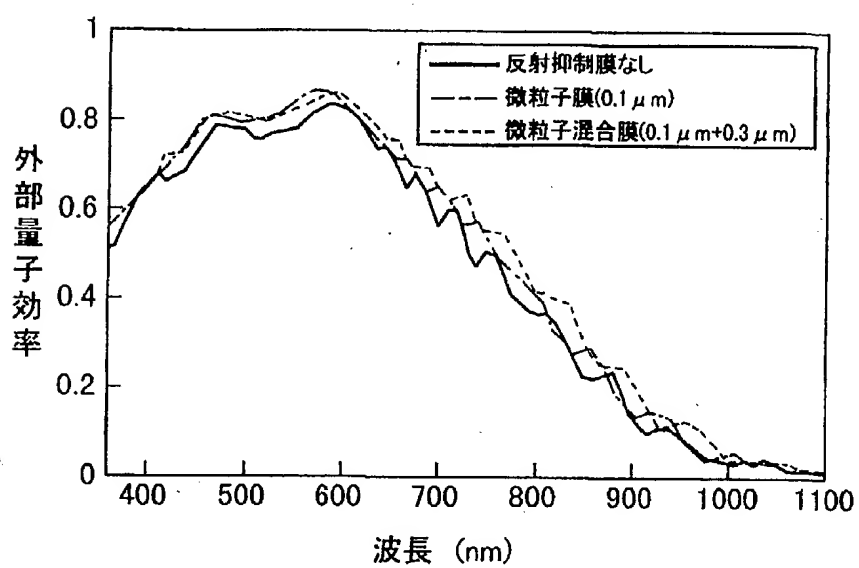


FIG. 5.

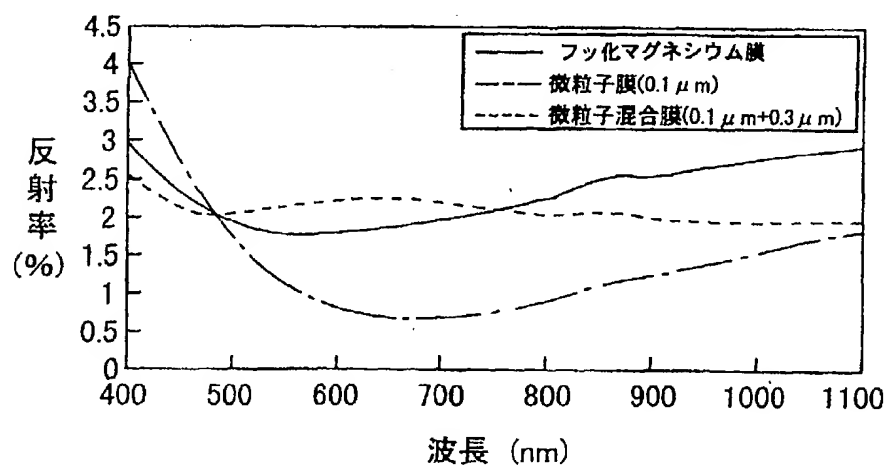


FIG. 6

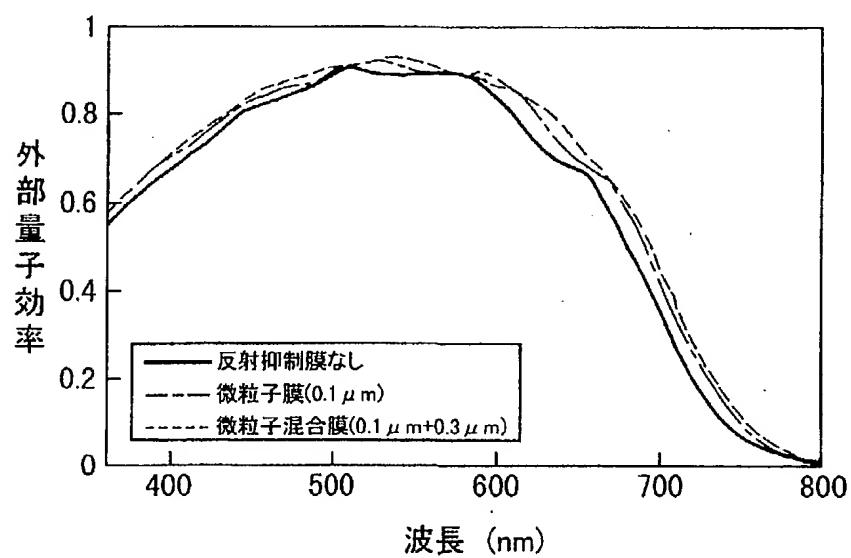


FIG. 7

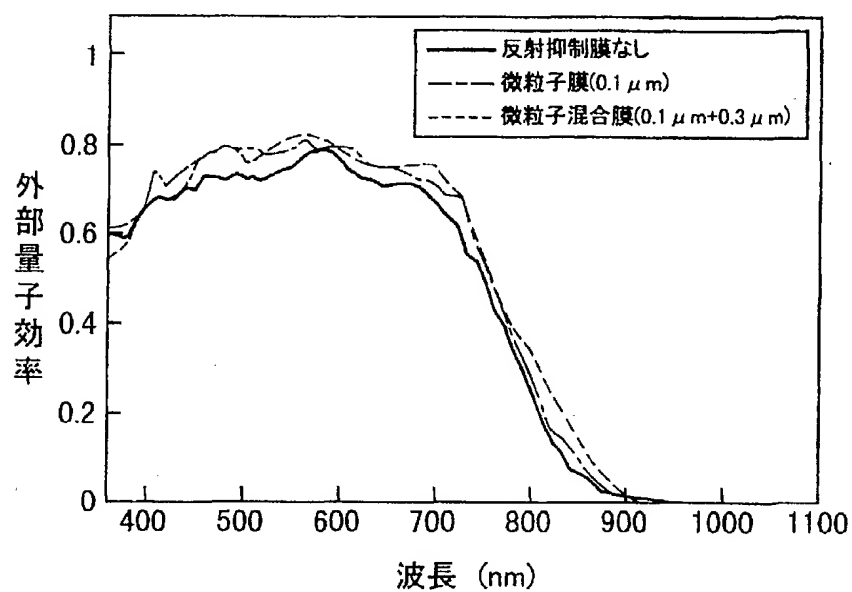


FIG. 8